

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171466

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

C08G 77/06

(21)Application number : 2001-374066

(71)Applicant : NIKKO RIKI KK

(22)Date of filing : 07.12.2001

(72)Inventor : NEGISHI KENJI  
ISHII MASANORI

## (54) METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL FINE PARTICLE OF POLYORGANOSILSESQUIOXANE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce spherical fine particles of a polyorganosilsesquioxane having small coefficient of variation and uniform particle size with a simple reaction in high efficiency by the hydrolytic condensation of an organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolyzate in an alkaline aqueous solution.

SOLUTION: An alkaline aqueous solution is added to a reaction solution simultaneous to the addition of an organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolyzate to the reaction solution to keep the constant pH level before and after the precipitation of the particles.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle characterized by adding an alkali water solution or water in a reaction solution to coincidence in case this organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate are added in adding organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate in an alkali water solution or water, and carrying out hydrolysis and condensation.

[Claim 2] Addition into an alkali water solution or the reaction solution of water is the manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 1 characterized by being carried out until a particle deposits at least and the inside of the system of reaction is stabilized.

[Claim 3] pH in a reaction solution is the manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 1 or 2 characterized by being adjusted so that it may become 9.6 or more.

[Claim 4] pH in a reaction solution is the manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 1, 2, or 3 characterized by being prepared so that it may become abbreviation regularity in the back before a particle deposits.

[Claim 5] In case organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate are added further and particle growth is carried out by making into a nuclear particle the particle obtained by claim 1 thru/or the reaction of 4, by adding an alkali water solution or water in a reaction solution The manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 1 to 4 characterized by controlling by the addition of this alkali water solution or water, and carrying out particle growth of the particle concentration in a reaction solution so that it may become concentration within the limits to which condensation and welding of particles do not happen.

[Claim 6] The density range to which condensation and welding of the particles of claim 5 do not happen is the manufacture approach of a spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 5 that organotrialkoxysilane and/or the addition ratio of the partial hydrolysate are characterized by being below the 0.20 weight section preferably under the 0.25 weight section to the reaction mixture capacity 1 weight section.

[Claim 7] The manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle according to claim 5 or 6 characterized by taking out the reaction mixture slurry of claims 5 or 6 so that overflow or reaction mixture capacity may serve as abbreviation regularity from a reaction container, and manufacturing a spherical polyorgano silsesquioxane particle continuously.

[Claim 8] It is the manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle which organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate consider the layer of an alkali water solution or water as the bilayer reaction which is not mixed in adding organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate in an alkali water solution or water, and carrying out hydrolysis and condensation, and is characterized by adding an alkali water solution or water at least in said alkali water solution or water.

[Claim 9]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is the manufacturing method of a spherical polyorgano silsesquioxane particle, and relates to the new manufacture approach of manufacturing efficiently a particle with the particle diameter of arbitration, and the spherical polyorgano silsesquioxane particle which has the particle size of 0.5-10-micrometer (micrometer) extent especially from what has sharp particle size distribution to a broadcloth thing, by the simple process.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an approach of obtaining a spherical polyorgano silsesquioxane particle, organotrialkoxysilane is hydrolyzed and it is carried out from the former by the approach of subsequently carrying out condensation.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] This invention is the manufacturing method of a spherical polyorgano silsesquioxane particle, and relates to the new manufacture approach of manufacturing efficiently a particle with the particle diameter of arbitration, and the spherical polyorgano silsesquioxane particle which has the particle size of 0.5-10-micrometer (micrometer) extent especially from what has sharp particle size distribution to a broadcloth thing, by the simple process.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] As an approach of obtaining a spherical polyorgano silsesquioxane particle, organotrialkoxysilane is hydrolyzed and it is carried out from the former by the approach of subsequently carrying out condensation. and although JP,63-77940,A is one of such things, the mixed liquor of methyl trialkoxysilane and/or its hydrolyzate or methyl trialkoxysilane, and/or its hydrolyzate and organic solvent is made into the upper layer, the mixed liquor of ammonia and/or an amine, and an organic solvent is used as a lower layer, and methyl trialkoxysilane and/or its hydrolyzate are made this thing hydrolysis and a polycondensation by these interfaces — making — the configuration of a particle — true — the method of obtaining a spherical spherical poly methyl silsesquioxane particle is indicated. Moreover, there is JP,6-49209,A, methyl trialkoxysilane and/or its hydrolyzate are added in the alkali water solution of pH 10-13, and the approach coefficient of variation  $[(\text{particle diameter standard-deviation} / \text{mean particle diameter}) \times 100(\%)]$  obtains [ mean particle diameter ] 20% or less of spherical poly methyl silsesquioxane particle by 0.1-2 micrometers (micrometer) is indicated by this thing hydrolysis and by carrying out condensation.

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, in the range whose particle size is about 0.5-10 micrometers, the spherical polyorgano silsesquioxane particle which has the particle diameter of arbitration and has broadcloth particle size distribution from very sharp particle size distribution can be industrially manufactured efficiently by the advantageous approach.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the approach by said JP,63-77940,A, since it is a reaction in an interface, there are few opportunities of contact to alkali, a reaction rate's being restricted extremely and production control are difficult, there are particle size distribution of the particle obtained no less than \*\*30% of mean particle diameter, and technical problems, like coefficient of variation is large are left behind. Moreover, in the approach by aforementioned JP,6-49209,A, mean particle diameter is 0.1-2 micrometers, coefficient of variation is 20% or less, and technical problems, like it is difficult to control particle diameter broadly, and coefficient of variation is large are left behind. Although particle diameter is broadly controllable and the removal has a difficult and low coefficient of variation in the approach by JP,11-152336,A further again since the surfactant is used It is required to perform the same bilayer interface reaction as said JP,63-77940,A for attaining this. Further Actuation of performing wet classification after reaction termination and removing a particle is performed, it is made the thing of a low coefficient of variation, and the technical problem that do not come to obtain the particle which has a low coefficient of variation in a synthetic reaction, and working hours become very long is left behind. In the approach according to JP,2000-17074,A on the other hand

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention is a thing about such conventional disadvantage and the manufacture approach of the spherical polyorgano silsesquioxane particle which solved the fault. Increase of the coefficient of variation  $[(\text{particle diameter standard deviation} / \text{mean particle diameter}) \times 100(\%)]$  of a spherical polyorgano silsesquioxane particle



\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

OPERATION

---

[Function] This invention is a thing about the manufacture approach of a spherical polyorgano silsesquioxane particle. This Organotrialkoxysilane and/or its partial hydrolysate

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Although the example of an experiment is given and the approach of this invention is explained hereafter, as for this invention, it is needless to say that it is not what is limited by these examples.

[0024] Attaching an agitator and a thermometer in a [example 1 of experiment] 500ml (milliliter) reaction container, putting 200ml of aqueous ammonia solutions into a reaction container 0.5%, and agitating by 200rpm (rotation per minute) After carrying out constant temperature of the reaction container to 20 degrees C, while adding methyl trimetoxysilane (table is indicated to be MMS) 25g with the metering pump with the speed of supply of 1.5 g/min (gram per minute), the aqueous ammonia solution was added at the rate of 10 g/min 1.0%. Supply of aqueous ammonia was also suspended to supply termination and coincidence of methyl trimetoxysilane, filtration and desiccation were carried out after 1 more hour aging, and white powder was obtained. This powder was the poly methyl silsesquioxane particle. When measured about change of pH in the reaction solution in the process which has added methyl trimetoxysilane, in the head solution, it was 10.5 after 10.5 and a reaction in front of 11.7 and a particle deposit. The particle concentration of the last reaction time was 7%, and as a result of an electron microscope's estimating the obtained white powder, it was the true spherical particle to which particle size was well equal to the mean particle diameter of 0.94 micrometers, and 5.9% of coefficient of variation low (refer to electron microscope photograph Fig. of drawing 1 ). A reaction condition, a reaction result, etc. are shown all over Table 1.

[0025]

[Table 1]

実験 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
反応温度 (°C)	20	20	20	20	80	20	20	20
初液アルカリ種	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	NaOH	ジ・イソアミン
初液濃度 (%) ・ 量 (g)	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.1 200	0.1 200	0.5 200
MHS添加量 (g) ・ 供給速度 (g/min)	25 1.5	25 3.0	25 6.0	25 0.75	25 1.5	25 3.0	25 3.0	25 3.0
添加アルカリ種	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	アセニ	NaOH	ジ・イソアミン
添加液濃度 (%) ・ 供給速度 (g/min)	1.0 10	1.0 20	1.0 40	1.0 5	1.0 10	0.1 20	0.1 20	1.0 20
初液pH	11.7	11.7	11.7	11.7	10.9	11.0	12	—
析出前pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.0	10.0	10.0	—
反応後pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.0	10.0	10.0	—
粒子濃度 (%)	7	7	7	7	7	7	7	7
平均粒子径 (μm)	0.94	1.45	1.3	0.76	0.96	1.11	0.92	1.2
変動係数 (%)	5.9	2.8	3.1	4.4	5.6	5.6	4.7	3.8

[0026] The examples 2-4 of the [examples 2-13 of experiment] experiment experimented like the example 1 of an experiment, except that the addition rates of methyl trimetoxysilane differed. In the example 2 of an experiment, the twice and the example 3 of an experiment make the 4 times and the example 4 of an experiment 1/2 to the speed of supply of the example 1 of an experiment about the speed of supply of methyl trimetoxysilane here. The example 5 of an experiment experiments like the example 1 of an experiment except having made reaction temperature into 80 degrees C. The example 6 of an experiment experiments like the example 2 of an experiment except having made into 0.1% concentration of the aqueous ammonia which adds the head solution concentration of an aqueous ammonia solution 0.1%.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the electron microscope photograph Fig. of the poly methyl silsesquioxane particle generated in the example 1 of an experiment.

[Drawing 2] It is the electron microscope photograph Fig. of the poly methyl silsesquioxane particle generated in the example B of a comparison.

[Drawing 3] It is the electron microscope photograph Fig. of the poly methyl silsesquioxane particle generated in the example 15 of an experiment.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

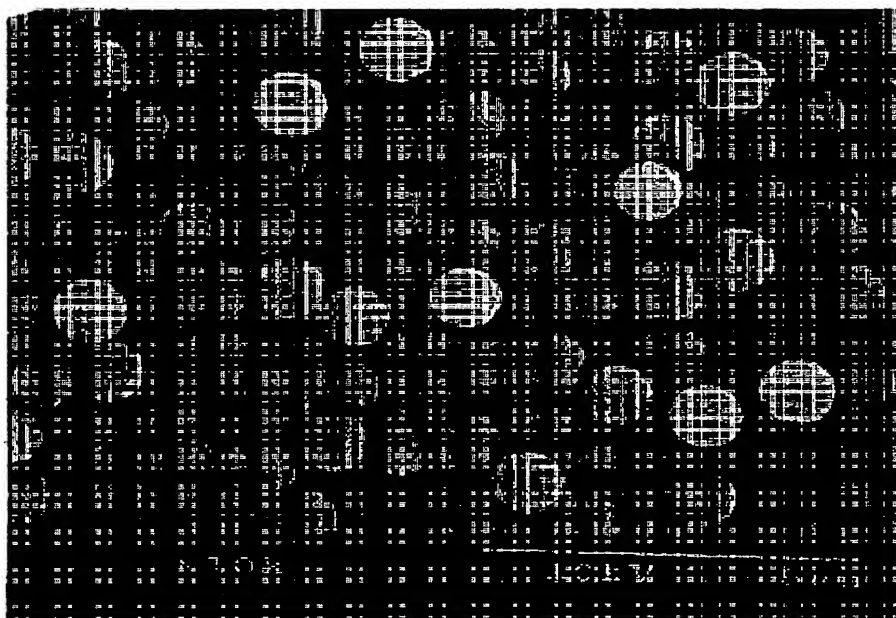
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

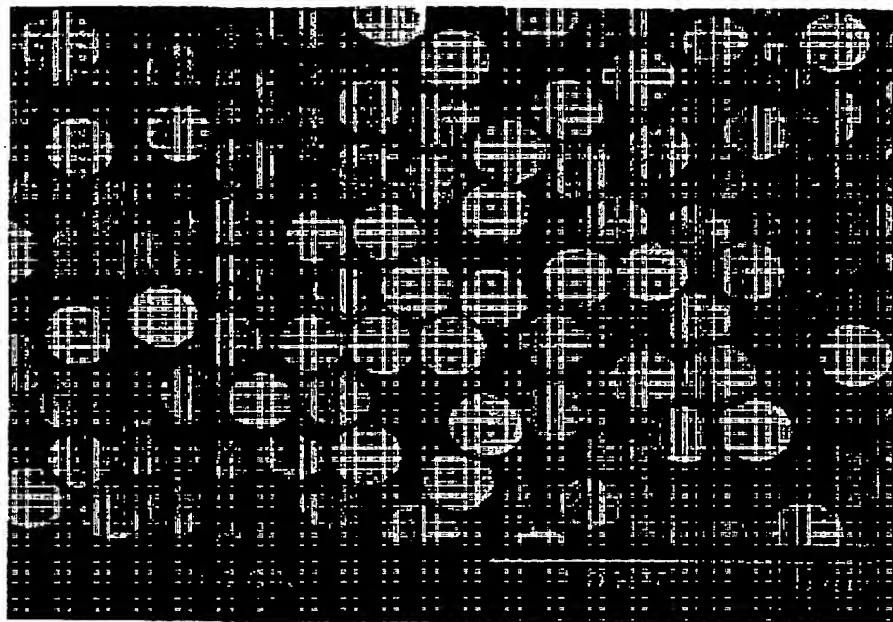
---

[Drawing 1]



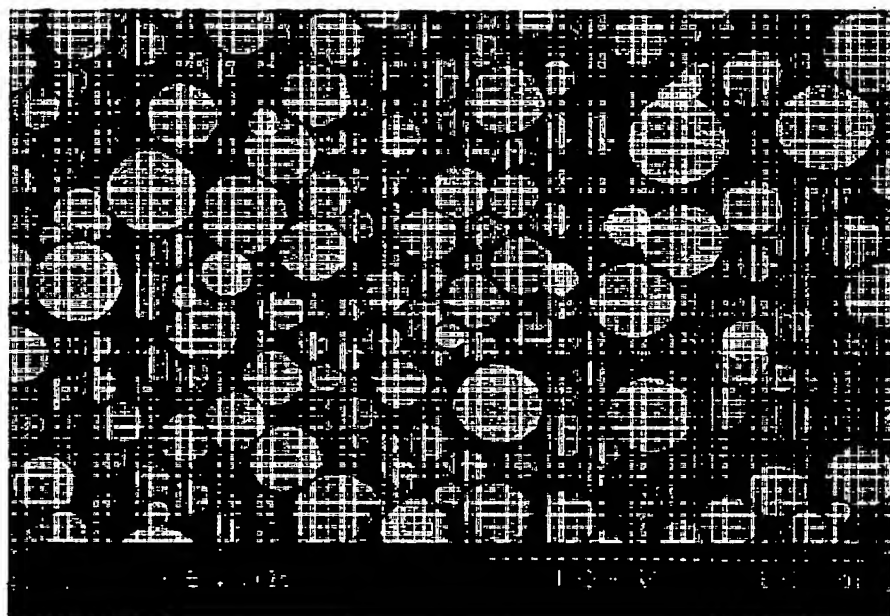
[Drawing 2]

BEST AVAILABLE COPY



[Drawing 3]

BEST AVAILABLE COPY



[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2003-171466**

(P 2 0 0 3 - 1 7 1 4 6 6 A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C08G 77/06

識別記号

F I

C08G 77/06

テマコード (参考)

4J035

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願2001-374066 (P 2001-374066)

(22) 出願日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(71) 出願人 591180130

日興リカ株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目4番10号

(72) 発明者 根岸 賢治

栃木県佐野市赤見町786-6

(72) 発明者 石井 正則

栃木県足利市八柊町221

(74) 代理人 100085394

弁理士 廣瀬 哲夫

Fターム(参考) 4J035 BA12 CA06N EB02 EB10

(54) 【発明の名称】 球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液中で加水分解・縮合させて球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を製造するにあたり、変動係数が小さく粒径の揃った微粒子を簡単な反応により効率よく製造する。

【解決手段】 反応溶液にオルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物を添加するに際し、同時にアルカリ水溶液を反応溶液に添加して粒子析出の前後でpHが一定になるように調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液または水に添加し、加水分解・縮合させるにあたり、該オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物を添加する際、同時にアルカリ水溶液または水を反応溶液内に添加することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項2】 アルカリ水溶液または水の反応溶液内への添加は、少なくとも粒子が析出し、反応系内が安定するまで行われることを特徴とする請求項1に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項3】 反応溶液内のpHは9.6以上となるよう調整されることを特徴とする請求項1又は2に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項4】 反応溶液内のpHは、粒子が析出する前と後とで略一定となるように調整されることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4の反応により得られた粒子を核粒子として、さらにオルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物を添加し粒子成長させる際、アルカリ水溶液または水を反応溶液内に添加することにより、反応溶液内の粒子濃度を、粒子同士の凝集・融着が起らない濃度範囲内となるように該アルカリ水溶液または水の添加量で制御し、粒子成長させることを特徴とする請求項1乃至4に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項6】 請求項5の粒子同士の凝集・融着が起らない濃度範囲とは、反応液容量1重量部に対してオルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物の添加比が0.25重量部未満、好ましくは0.20重量部以下であることを特徴とする請求項5に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項7】 請求項5または6の反応液スラリーを、反応容器からオーバーフローまたは反応液容量が略一定となるように取出して球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を連続的に製造することを特徴とする請求項5または6に記載の球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項8】 オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液または水に添加し、加水分解・縮合させるにあたり、オルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物は、アルカリ水溶液または水の層とは混合させない二層反応とし、前記アルカリ水溶液または水に少なくともアルカリ水溶液または水を添加することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

【請求項9】 請求項8において、上層にオルガノトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解物、下層にアルカリ水溶液または水をそれぞれ連続的に添加して、下層のアルカリ水溶液層から反応液スラリーを取出すことで、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を連続的に製造することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造法であり、簡便な製法により、任意の粒子径を持つ粒子、特に0.5～10 $\mu$ m（マイクロメートル）程度の粒径を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を、粒度分布がシャープなものからブロードなものまで効率よく製造する新規な製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得る方法としては、オルガノトリアルコキシシランを加水分解し、ついで縮合させる方法で従来から行われている。そしてこのようなものとして特開昭63-77940号公報があるが、このものには、メチルトリアルコキシシランおよび／またはその加水分解物、あるいはメチルトリアルコキシシランおよび／またはその加水分解物と有機溶媒との混合液を上層にし、アンモニアおよび／またはアミンと有機溶媒の混合液を下層にして、これらの界面でメチルトリアルコキシシランおよび／またはその加水分解物を加水分解・重縮合させて、粒子の形状が真球状である球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法が開示されている。また、特開平6-49209号公報があり、このものには、メチルトリアルコキシシランおよび／またはその加水分解物を、pH10～13のアルカリ水溶液中に添加し、加水分解・縮合させることにより、平均粒子径が0.1～2 $\mu$ m（マイクロメートル）で、変動係数〔＝（粒子径標準偏差／平均粒子径）×100（％）〕が20％以下の球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法が開示されている。さらにまた、特開平11-152336号公報には、界面活性剤を含有するアンモニアおよび／またはアミン水溶液に、アルコキシシランを添加し、加水分解・縮合させることにより、平均粒子径0.3～10 $\mu$ mで、変動係数3％以下を有する球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法が開示されている。さらにまた、特開2000-17074号公報には、ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を製造するにあたり、

（A）反応開始時の反応液pHを9.7～11.7に調整し、該pHが0.7～1.5に低下するまでアルコキシシランを添加し、加水分解・重縮合させシード粒子を生成させる工程、（B）該生成したシード粒子を希釈し、シード粒子液とした後、アルコキシシランを添加し

10

20

30

40

50

てシード粒子を成長させる粒子成長工程を1回以上行い、平均粒子径が3～15 $\mu$ m、変動係数が2.5%以下を有する球状ポリメチルシルセスキオキサン微粒子を得る方法が開示されている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記特開昭63-77940号公報による方法においては、界面での反応であるため、アルカリとの接触の機会が少なく、反応速度が極端に制限されること、また工程管理が困難で、得られる粒子の粒度分布は平均粒子径の $\pm 30\%$ もあって変動係数が大きいなどの課題が残されている。また、前記の特開平6-49209号公報による方法においては、平均粒子径が0.1～2 $\mu$ m、変動係数が20%以下であって、粒子径を広範囲に制御することが難しく、変動係数が大きいことなどの課題が残されている。さらにまた、特開平11-152336号公報による方法においては、粒子径を広範囲に制御できるものの、界面活性剤を使用している為その除去が困難であり、また低い変動係数を有しているが、これを達成するには前記特開昭63-77940号公報と同様の二層界面反応を行うことが必要であり、更には、反応終了後に湿式分級を行い微粒子を除去する操作を行って低い変動係数のものにして10 いるもので、合成反応において低い変動係数を有する粒子を得るには至っておらず、作業時間が非常に長くなるという課題が残されている。一方、特開2000-17074号公報による方法においては、平均粒子径が3～15 $\mu$ m程度を有する粒子の製造方法であって、粒子径を20 広範囲に制御することが困難であり、また、pHを管理する必要があるため工程が複雑であるだけでなく、前記特開昭63-77940号公報と同様の二層界面反応で行うことが必要であり、更には上記特開平11-152336号公報と同様に反応後、湿式分級操作を行って30 いる為、低変動係数を有する粒子を得るには、作業時間が長時間を要する等の課題が残されている。また、前記何れの方法においても、反応時において任意の粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得るには至っていない。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、このような従来の不利、欠点を解決した球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法に関するものであり、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の変動係数40  $[= (\text{粒子径標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100 (\%) ]$ の増大が、触媒として添加されるアルカリの濃度変動により引き起こされることを見出し、このアルカリ濃度変動の抑制として反応溶液内に原料であるオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物とアルカリ水溶液または水を同時に添加することが効果的であるという知見を得た。また、同時に溶媒を添加することによる連続的な製造方法への発展を考察し、これら50

に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液または水に添加し、加水分解・縮合させるにあたり、該オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を添加する際、同時にアルカリ水溶液または水を反応溶液内に添加することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法であり、このようにすることで、反応系内のアルカリ濃度の変動を抑え、非常に狭い粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を簡便な方法で効率よく製造することができることを見出した。

【0006】このものにおいて、アルカリ水溶液または水の反応溶液内への添加は、少なくとも粒子が析出し、反応系内が安定するまで行われることを特徴とすることができる。また、反応溶液内のpHは9.6以上となるよう調整されることを特徴とすることができる。さらにまた、反応溶液内のpHは、粒子が析出する前と後とで略一定となるように調整されることを特徴とすることができる。つまり本発明で特に重要なことは、核が発生する前後において触媒となるアルカリの濃度(pH)を略一定に保つことであり、核生成反応が終了した後については、アルカリ水溶液または水の添加を行わなくとも低変動係数を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得ることができる。この合成反応において、水を反応溶液内に同時添加した場合、意外にも核が発生する前後のpHの変動が無く、低変動係数を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を得ることができるが、この反応機構については不明であり、今後の研究が待たれる。前述の反応により得られた粒子を核粒子として、さらにオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を添加し粒子成長させる際、アルカリ水溶液または水を反応溶液内に添加することにより、反応溶液内の粒子濃度を、粒子同士の凝集・融着が起らない濃度範囲内となるように該アルカリ水溶液または水の添加量で制御し、粒子成長させることを特徴とすることができ、このようにすることにより、任意の粒子径で、低変動係数を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を効率よく製造することができる。このものにおいて、粒子同士の凝集・融着が起らない濃度範囲は、反応液容量1重量部に対してオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物の添加比が0.25重量部未満、好ましくは0.20重量部以下であることを特徴とすることができる。これらの反応液スラリーを、反応容器からオーバーフローまたは反応液容量が略一定となるように取出すことにより、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を連続的に製造することを特徴とすることができ、核粒子径、原料添加量、反応液スラリー抜き出し量等を制御することにより、任意の粒子径範囲を有する粒度分布がブロードな粒子を、

合成時において効率よく得ることができ、従来のような異径粒子同志の混合作業等を必要とすることなく、該任意の粒子径範囲を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の連続的製造を見出した。また、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物をアルカリ水溶液または水に添加し、加水分解・縮合させるにあたり、該オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物は、該アルカリ水溶液または水の層とは混合させない二層反応とし、該アルカリ水溶液または水に少なくともアルカリ水溶液または水を添加することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法であり、このようにしても実施することができる。さらには、上記二層反応法において、上層にオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物、下層にアルカリ水溶液または水をそれぞれ連続的に添加して、下層のアルカリ水溶液層から反応液スラリーを取出すことで、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を連続的に製造することを特徴とする球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法とすることもできる。

【0007】

【作用】本発明は、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造方法に関するものであり、これは、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を、アルカリ水溶液または水に添加し、加水分解・縮合させるにあたり、該オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物の添加時に、同時にアルカリ水溶液または水を反応溶液内に添加するもので、これによって、反応系内のアルカリ濃度の変動を抑えて、変動係数10%以下で平均粒子径0.5~2 $\mu$ m程度を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の製造を可能とした。また、添加するアルカリ水溶液または水添加量にて、粒子同志の凝集・融着が起らない濃度となるように、該アルカリ水溶液添加量または水添加量を調整して、粒子成長させることを特徴とし、これにより粒子径2.0~10 $\mu$ m程度で、低変動係数を有する微粒子を、容易な製造方法で、効率よく製造することができる。さらにまた、上記反応において、該オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物と該アルカリ水溶液または水を連続的に添加しながら、反応容器からオーバーフローまたは反応液容量が略一定となるように、反応液スラリーを取出すことにより、任意の粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の連続的な製造ができるようになった。

【0008】本発明に使用される原料であるオルガノトリアルコキシシランは、一般式

$$R^1 Si(OR^2)_3$$

で示される。該一般式において、 $R^1$  はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~6の直鎖

状あるいは分枝状のアルキル基、フェニル基、またはアミノ基、エポキシ基、ビニル基を少なくとも1個有する1価の有機基であり、また $R^2$  は $R^1$  と同じ炭素数1~6の直鎖状あるいは分枝状のアルキル基であるものとされる。

【0009】さらに具体的に、オルガノトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーi-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーi-ブトキシシラン、メチルトリーt-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリブトキシシラン、i-ブチルトリブトキシシラン、t-ブチルトリブトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどが例示される。

【0010】また、オルガノトリアルコキシシランの部分加水分解物とは、前記オルガノトリアルコキシシランのアルコキシ基が加水分解・縮合されたものであって、オルガノトリアルコキシシランを加水分解するのに必要な水あるいは水溶液を、理論量以下含有させることにより得られるもので、それ自体が液状でありオルガノトリアルコキシシラン、水、有機溶剤またはこれらの混合液に可溶性のものである。これらのオルガノトリアルコキシシランやその加水分解物は、それぞれ単独、或いは混合して用いてもよいが、加水分解性、汎用性、そしてコストの点からはメチルトリメトキシシランとすることが好ましい。

【0011】本発明に用いられる反応初液はアルカリ水溶液または水であって、そのpHが7~13を示すものであり、使用するアルカリの種類としては、一般的に周期律表I a 属、II a 属の金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩および有機窒素化合物、アンモニアなどが用いられるが、反応後、除去等し易いことから、特にアンモニア水溶液が好ましい。これらのアルカリは単独で用いても、あるいは2種類以上を同時に用いてもよく、また、水に可溶性の有機溶剤、界面活性剤などが含まれていても使用できる。

【0012】本発明に用いられる同時添加用アルカリ水溶液濃度または水の添加量は、原料であるオルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物に含有する塩素量等を考慮し、反応溶液内の触媒濃度(アルカリ濃度)の変動を抑制する能力を有するアルカリ濃度および添加量とし、具体的には反応溶液のpHが9.6以上を与えるアルカリ水溶液を用いることが望ましく、この添加アルカリ水溶液の代わりに水を用いても、粒子析出前後のpH変動は抑制され、反応溶液のpHが9.6以上であれば低変動係数値を有する微粒子合成に

は何ら問題はない。従って、反応初液のアルカリ水溶液の濃度を高く設定し、水または酸性水溶液を同時添加または間欠添加しても、反応時のpHが9.6以上で、反応系内のpH変動がなければ、球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子の生成は可能である。

【0013】添加用アルカリ水溶液のアルカリ種は、一般的に周期律表I a, II a 属金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩および有機窒素化合物、アンモニアなどが用いられ、これらのアルカリは単独で用いても、あるいは2種類以上を同時に用いてもよく、また、水に可溶性の有機溶剤、界面活性剤などが含まれていても使用できる。

【0014】本発明において、前記反応初液に、前記原料を添加すると同時に、前記アルカリ水溶液または水を添加して、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を加水分解・縮合させ、粒子を析出させる。前記反応溶液内の微粒子同士の凝集・融着が起こらない粒子濃度とは、反応液容量1重量部に対して、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を0.25重量部未満、望ましくは0.20重量部以下とすることが良く、これ以上の粒子濃度では、粒子同士の衝突による凝集・融着粒子の生成が著しく増加する。従って、粒子濃度を、反応液容量1重量部に対して、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物0.25重量部未満、望ましくは0.20重量部以下となるようにアルカリ水溶液または水を添加し、粒子濃度を制御しながら、粒子を生成させることが重要である。

【0015】反応溶液内の粒子濃度制御方法は、①アルカリ水溶液を連続的に添加する、②アルカリ水溶液を間欠的に添加する、③pHを一定に保つようにアルカリ水溶液を添加する等の方法が挙げられる。

【0016】本発明における攪拌は、強い攪拌とすると、粒子同士の凝集・融着が発生し、また不定形粒子も発生するので、特に強力に行う必要は無く、通常に液が混合されている程度の、穏やかな攪拌とすることが好ましい。本発明における反応液温度は、水の凝固点である0℃から常圧での水の沸点である100℃の範囲から選ぶことができ、また加圧下にて100℃以上としても実施することができるが、好ましくは15℃～80℃である。

【0017】本発明による合成粒子を核粒子とし、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物とアルカリ水溶液または水を反応溶液内に連続的に添加し、加水分解・縮合をさせることにより、2～10μm程度の範囲内で、任意の粒子径を有した球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を製造することができる。

【0018】上記の方法により合成される粒子径は、次式により決定される。

(希望粒子径/核粒子径)<sup>3</sup> = 必要原料量/核合成に要した原料量

【0019】この合成反応においても、反応溶液内に添加するアルカリ水溶液または水の添加量で、反応溶液内の粒子濃度を、反応液容量1重量部に対して、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を0.25重量部未満、望ましくは0.20重量部以下となるように制御しながら合成反応を進行させることが必要である。

【0020】本発明による合成反応を、連続的に進行させ、反応容器からオーバーフローまたは反応液容量が略一定となるように、反応液スラリーを取出すことにより、任意の粒子径の幅を持った粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を連続的に製造することができる。また、上記連続生産法において、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物とアルカリ水溶液または水を添加しながら、さらにポリオルガノシルセスキオキサン核粒子を添加することも可能である。

【0021】この合成反応においても、反応溶液内に添加するアルカリ水溶液または水の添加量で、反応溶液内の粒子濃度を、反応液容量1重量部に対して、オルガノトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を0.25重量部未満、望ましくは0.20重量部以下となるように制御しながら合成反応を進行させることが必要である。

【0022】このようにして製造した球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子は、その後、濾過分離・水洗浄あるいは有機溶剤洗浄した後、乾燥し、場合によっては解砕し、微粒子を得る。得られた微粒子は、長径と短径の比が1.05以下、平均粒子径が0.5～10μm程度を有する球状微粒子であり、変動係数が10%以下を有する粒子から任意の粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を工業的に有利な方法で効率よく製造することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の方法を実験例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものでないことは勿論である。

【0024】【実験例1】500ml (ミリリットル) 反応容器に攪拌機、温度計を取り付け、反応容器に0.5%アンモニア水溶液200mlを入れ、200rpm (回転 毎分) で攪拌しつつ、反応容器を20℃に恒温した後、定量ポンプにてメチルトリメトキシシラン (表においてMMSと記載) 25gを1.5g/min (グラム 毎分) の供給速度で添加すると同時に、1.0%アンモニア水溶液を10g/minの速度で添加した。メチルトリメトキシシランの供給終了と同時にアンモニア水の供給も停止し、さらに1時間熟成後、濾過・乾燥を実施し、白色粉末を得た。この粉末は、ポリメチルシ

ルセスキオキサン微粒子であった。メチルトリメトキシシランを添加している過程における反応溶液中のpHの変化について測定したところ、初液では11.7、粒子析出前では10.5、反応後では10.5であった。最終反応時の粒子濃度は7%であり、得られた白色粉末を電子顕微鏡で評価した結果、平均粒子径0.94 $\mu$ m、変動係数5.9%と低く粒径がよく揃った真球状微粒子であった(図1の電子顕微鏡写真図参照)。反応条件、反応結果等を表1中に示す。

【0025】  
【表1】

実験 No.	1	2	3	4	5	6	7	8
反応温度 (°C)	20	20	20	20	80	20	20	20
初液アルカリ種	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	NaOH	ジエチルアミン
初液濃度 (%)・量 (g)	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.5 200	0.1 200	0.1 200	0.5 200
HMS添加量 (g)・供給速度 (g/min)	25 1.5	25 3.0	25 6.0	25 0.75	25 1.5	25 3.0	25 3.0	25 3.0
添加アルカリ種	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	アセ=7	NaOH	ジエチルアミン
添加液濃度 (%)・供給速度 (g/min)	1.0 10	1.0 20	1.0 40	1.0 5	1.0 10	0.1 20	0.1 20	1.0 20
初液pH	11.7	11.7	11.7	11.7	10.9	11.0	12	—
析出前pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.0	10.0	10.0	—
反応後pH	10.5	10.5	10.5	10.5	10.0	10.0	10.0	—
粒子濃度 (%)	7	7	7	7	7	7	7	7
平均粒子径 ( $\mu$ m)	0.94	1.45	1.3	0.76	0.96	1.11	0.92	1.2
変動係数 (%)	5.9	2.8	3.1	4.4	5.6	5.8	4.7	3.8

【0026】【実験例2～13】実験例2～4は、メチルトリメトキシシランの添加速度が異なっている以外は実験例1と同じようにして実験をした。ここでメチルトリメトキシシランの供給速度について、実験例1の供給速度に対し、実験例2はその2倍、実験例3はその4倍、実験例4は1/2倍としたものである。実験例5は、反応温度を80℃にした以外は実験例1と同様に実験をしたものである。実験例6は、アンモニア水溶液の初液濃度を0.1%、添加するアンモニア水の濃度を

0.1%とした以外は実験例2と同様に実験をしたものである。実験例7は、反応初液および同時添加するアルカリ水溶液を水酸化ナトリウム水溶液とした以外は実験例6と同様に実験をしたものであり、また実験例8は反応初液および同時添加するアルカリ水溶液をジエチルアミンとした以外は実験例2と同様の実験をしたものである。そしてこれらの実験条件、実験結果を前記表1に示す。また、これらについて、何れも電子顕微鏡写真の撮影をして粒子状態を確認したが、その結果、表1の低い

変動係数で示されるように良く粒径が揃った真球状微粒子であった。

【0027】 [実験例9～13] 実験例9～16についての実験条件、実験結果を表2に示す。実験例9のものは、反応初液を水とし、同時添加するアンモニア水溶液の濃度を2.0%とした以外は実験例1と同様の実験をした。実験例10のものは、反応溶液中に粒子が析出し、反応系内が安定した時点でアンモニア水溶液の添加を停止した以外は実験例1と同様の実験をしたものであり、また実験例11のものは同時添加するものを水にし 10 た以外は実験例1と同様の実験をしたもの、実験例12

のものは、メチルトリメトキシシランの添加量を50gとし、このため粒子濃度が2.0%と大きくなった以外は実験例1と同様の実験をしたもの、実験例13は反応温度を10℃とした以外は実験例1と同様の実験をしたものである。これらについて、何れも電子顕微鏡写真の撮影をして微粒子状態を確認したが、その結果、表2の低い変動係数値で示されるように良く粒径が揃った真球状微粒子であった。

【0028】

【表2】

実験 No.	9	10	11	12	13	14	15	16
反応温度 (℃)	20	20	20	20	10	20	20	20
初液アルカリ種	水	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	実験 No.2 を微粒子と して使用	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7
初液濃度 (%)	—	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.05
量 (g)	200	200	200	200	200		200	200
触媒添加量 (g)	25	25	25	50	25	285	225	35
供給速度 (g/min)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.75	—
添加アルカリ種	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	水	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7	7% $\pm$ 7
添加液濃度 (%)	2.0	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
供給速度 (g/min)	10	10	10	1.5	10	10	5	2.5
初液pH	7.5	11.7	11.7	11.7	11.8	10.5	11.7	11.2
析出前pH	10.9	10.5	10.4	10.5	10.6	10.5	10.5	10.0
反応後pH	10.9	10.5	10.4	10.5	10.6	10.5	10.5	10.0
粒子濃度 (%)	7	12	7	20	7	14	13	10
平均粒子径 ( $\mu$ m)	1.53	1.12	1.56	1.55	1.3	4.3	測定せず	0.8
変動係数 (%)	5.3	5.4	3.5	6.5	4.4	1.4	7.0 $\pm$ 7	11.2

【0029】 [比較例A～G] 表3に比較例A～Gについての実験条件、分析結果を示すが、比較例A～Dのものは、何れもアルカリ水溶液の同時添加をしないものであって、そのうちの比較例A～Cのものは反応初液のア

ンモニア水溶液の濃度を0.1%、0.5%、1.0%に調整すると共に、反応初液の量を250gとした以外は実験例1と同じようにして実験を行った。また、比較例Dのものは、メチルトリメトキシシランの添加量を実



験例 2 のものと同じにすると共に、反応初液の量を 250 g として実験を行ったものである。これら比較例 A ~ D において生成された微粒子の変動係数は比較例 C のものが最低であるが、それでも 9.6 % と、本発明が実施された実験例 1 ~ 13 までのものに比して大きい数値となっていることが確認された。比較例 B の電子顕微鏡写真図を図 2 に示す。これら比較例の電子顕微鏡写真図を観察したときに粒径に大小があることが確認される。特に比較例 D の電子顕微鏡写真を観察したときに一部に粒子同士が融着したものが観測される。また、比較例 E の

ものは、アンモニア水溶液を同時添加してはいるが、pH が反応初液で 10.8、粒子の析出前後で共に 9.5 となるように調整したもの、比較例 F のものは、メチルトリメトキシシランの添加量を 75 g として粒子濃度が 25 % と高くなるようにしたものである。そしてこれらの電子顕微鏡写真図観察したときに粒子の著しい融着、凝集が確認された。

【0030】

【表 3】

実験 No.	A	B	C	D	E	F	G
反応温度 (°C)	20	20	20	20	20	10	20
初液アルカリ種	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア	アンモニア
初液濃度 (%) ・ 量 (g)	0.1 250	0.5 250	1.0 250	0.5 250	0.01 200	0.5 200	0.05 250
MMS 添加量 (g) ・ 供給速度 (g/min)	25 1.5	25 1.5	25 1.5	25 3	25 1.5	75 1.5	35 —
添加アルカリ種	無し	無し	無し	無し	アンモニア	アンモニア	無し
添加液濃度 (%) ・ 供給速度 (g/min)	—	—	—	—	0.1 10	1.0 2	—
初液 pH	11.4	11.8	12.1	11.7	10.8	10.5	11.2
析出前 pH	低下変動	低下変動	低下変動	低下変動	9.5	10.5	低下変動
反応後 pH	9.8	10.1	10.4	10.0	9.5	10.5	9.8
粒子濃度 (%)	10	10	10	10	7	25	14
平均粒子径 (μm)	0.94	0.88	1.06	1.48	0.65	1.8	0.7
変動係数 (%)	28	16	9.6	11.4 (融着)	融着・凝集	融着・凝集	21

【0031】 [実験例 14] 実験例 2 の手法に準じ、

1.0 % アンモニア水溶液を同時添加する状態でメチルトリメトキシシランを 25 g 添加した時点でメチルトリメトキシシラン、1.0 % アンモニア水溶液の添加を停止した後の反応溶液 180 g を 500 ml の反応容器に分取した。このものに定量ポンプにてメチルトリメトキシシランを 90 g/h r、1.0 % アンモニア水溶液を 600 g/h r の速度でそれぞれ添加し、メチルトリメトキシシランを 25 g 添加した時点で反応溶液を 3 L のビーカーに移し、同様にしてさらにメチルトリメトキシシラン、アンモニア水溶液を添加し、メチルトリメトキシシランが 260 g 添加された時点（添加総重量として 285 g）で供給の停止をし、1 時間熟成後、濾過、乾燥を実施し白色粉末を得た。この白色結晶はポリメチルシルセスキオキサン微粒子であった。このものの反応条件および分析結果を前記表 2 に示す。平均粒径は 4.3 μm、変動係数は 1.5 % であった。このものにおいて、前述した計算式において、核粒子スラリー量を約 4

6 % としたことにより、核合成に要した原料量は 11.5 g (= 25 × 0.46) となり、これに必要原料量が 285 g、核粒子径が 1.45 μm (実験例 2 からの数値) を代入して希望粒子径を算出すると 4.23 μm となって実験結果の 4.3 μm と良く一致していることが確認された。このことから、本発明を実施した場合、粒径成長のコントロールが高い精度でできるという知見を得た。

【0032】 [実験例 15] 500 ml の反応容器に攪拌機、温度計を取り付け、反応容器に 0.5 % アンモニア水溶液を 200 ml 入れ、200 rpm で攪拌しつつ、反応溶液を 20 °C に恒温した状態で定量ポンプにてメチルトリメトキシシランを 45 g/h r、1.0 % アンモニア水溶液を 300 g/h r の速度でそれぞれ添加した。メチルトリメトキシシランを 25 g 添加した時点で反応溶液を反応容器からオーバーフローさせることで、該反応溶液を一定量とし、同添加条件にて同時添加を続け、メチルトリメトキシシランが 200 g 添加され

た時点でメチルトリメトキシシラン、アンモニア水溶液の添加を停止し、オーバーフローしたスラリーおよび反応溶液中のスラリーを1時間熟成後、濾過、乾燥をし、白色粉末を得た。この白色粉末はポリメチルシルセスキオキサン微粒子であった。この反応条件および分析結果を前記表2に示し、また電子顕微鏡写真図を図3に示す。電子顕微鏡写真図からも明らかなように、生成した微粒子は、粒径が1～3 $\mu$ mまでの広い粒度分布を持つブロードなものが合成されており、これにより、本発明を実施した場合には、今までの合成ではできなかった粒

度分布を持つポリメチルシルセスキオキサン微粒子が合成できるという知見を得た。

【0033】[実験例16] 500mlの反応容器に攪拌機、温度計を取り付け、反応容器に0.05%アンモニア水溶液を200ml入れ、40rpmで攪拌しつつ、反応溶液を20℃に恒温した後、メチルトリメトキシシラン35gをアンモニア水溶液と混合しないよう緩かに全量投入し、0.1%アンモニア水溶液を下層（アンモニア水溶液層）にパイプ（チューブ）を用いて定量ポンプにて150g/hrの速度で添加した。約1時間後、目視で上層のメチルトリメトキシシラン層が消えたのを確認し、さらに3時間熟成をした後、濾過、乾燥を行ない、ポリメチルシルセスキオキサンの白色粉末を得た。この反応条件、分析結果を前記表2に示す。この実験は所謂二層反応であって、ここで得られたものは、変動係数が11.2と少し高いものの、核生成に際してアンモニア水溶液の添加という点では共通しており、今

後、条件設定を詳しく検討することで、変動係数を低くすることが可能であると推考される。さらにまた、メチルトリメトキシシランとアンモニア水溶液とを同時滴下しつつ、下層（アンモニア水溶液層）から定量的にスラリーを抜き出すという連続式の製造方法の実施の可能性も推考できる。

【0034】[比較例G] 前記実験例16とは、0.1%アンモニア水溶液を下層に添加しない以外は同じ条件で実験をし、ポリメチルシルセスキオキサンの白色粉末を得た。このものの反応条件、分析結果を前記表3に示す。前記生成したポリメチルシルセスキオキサン微粒子は、変動係数が21%と、実験例16で得たものよりも高いものであり、この結果から、本発明は、二層反応にも効果があることが確認された。

【0035】

【本発明の効果】本発明の方法によれば、粒径が0.5～10 $\mu$ m程度の範囲において、任意の粒子径を有し、非常にシャープな粒度分布からブロードな粒度分布を有する球状ポリオルガノシルセスキオキサン微粒子を工業的に有利な方法で効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

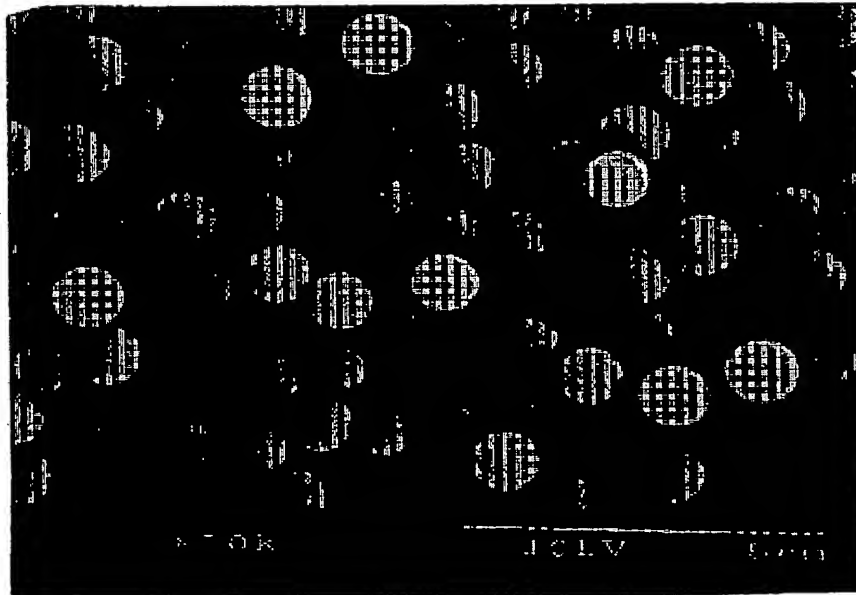
【図1】実験例1で生成したポリメチルシルセスキオキサン微粒子の電子顕微鏡写真図である。

【図2】比較例Bで生成したポリメチルシルセスキオキサン微粒子の電子顕微鏡写真図である。

【図3】実験例15で生成したポリメチルシルセスキオキサン微粒子の電子顕微鏡写真図である。

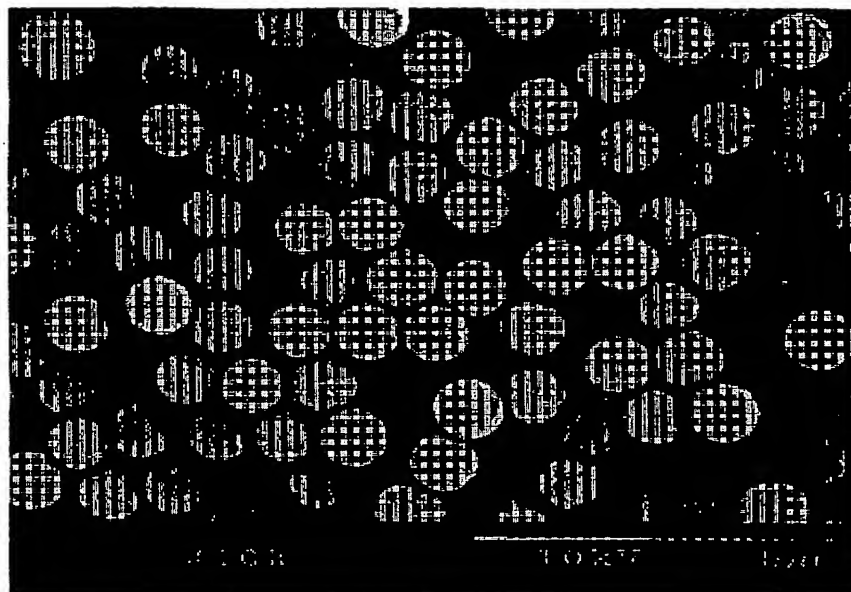


【 図 1 】



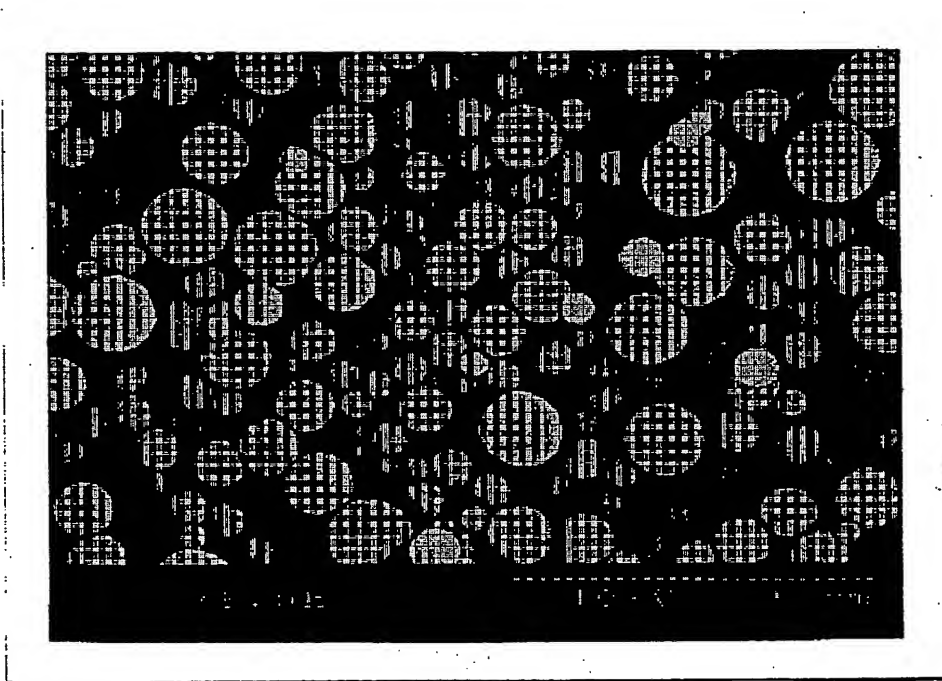
BEST AVAILABLE COPY

【図 2】



BEST AVAILABLE COPY

【 図 3 】



BEST AVAILABLE COPY